

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-283635

⑪ Int. Cl.⁴

C 08 K 3/04

識別記号

CAM

庁内整理番号

6845-4J

⑬ 公開 昭和61年(1986)12月13日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑭ 発明の名称 ソフト系カーボンブラック

⑮ 特 願 昭60-125903

⑯ 出 願 昭60(1985)6月10日

⑰ 発 明 者 大 場 匡 介 新潟市古川町5番26号
 ⑰ 発 明 者 熊 倉 信 義 豊栄市内島見2166番地23
 ⑱ 出 願 人 旭カーボン株式会社 新潟市鷗島町2番地
 ⑲ 代 理 人 弁理士 月 村 茂 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

ソフト系カーボンブラック

2. 特許請求の範囲

1. 窒素吸着比表面積(N_2SA)が20~35 m^2/g 、ジブチルフタレート吸収量(DBPA)が50~95 $\text{ml}/100\text{g}$ の特性を有するカーボンブラックにおいて、下式で算出されるアグリゲートサイズ分布指数(s)が0.12~0.15であり、かつトルエン着色透過度が20~60%の範囲にあることを特徴とするソフト系カーボンブラック。

$$s = 0.84982 \times \log(D_{50}^L / D_{st})$$

ここで、 s :アグリゲートサイズ分布指数

D_{st} :遠心沈降分析によつて得られる最多頻度のストークス相当径

D_{50}^L : D_{st} より大で、 D_{st} の1/2の頻度を有するストークス相当径

2. 窒素吸着比表面積(N_2SA)の測定値(m^2/g)と炭素吸着量(IA)の測定値(mg/g)の比、

IA/N_2SA が0.75~0.95の範囲にある、特許請求の範囲第1項記載のソフト系カーボンブラック。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、分類で中補強性(SRF)ないし汎用性(GPF)に属するカーボンブラックに関するものであり、さらに詳しくは、当該カーボンブラックを配合したゴム組成物に対して優れた反発弾性を維持しながら相対的に高い補強性を付与するとともに加硫特性、発熱特性を改良することのできるSRFないしGPF級のカーボンブラックに係るものである。

ゴム配合用のカーボンブラックは、大別して主にタイヤのトレッド用として使用されるハード系カーボンブラックとカーカス用として使用されるソフト系カーボンブラックに分けられ、この中でさらに耐摩耗性、作業性、加工性、発熱性、押出性などの様々のゴム配合特性を考慮して最も適切なカーボンブラックが選択されて使用されている。

前述のゴム特性の各項目はゴムに配合するカーボンブラックの物理化学特性によつて大きく影響を受けることはよく知られている。その中でもカーボンブラックの基本的物性として、粒子径（または表面積）および粒子同士のつながり（ストラクチャー）が代表的なものである。

表面積を評価する方法としては電子顕微鏡による直接観察、BET法による窒素吸着比表面積（ N_2SA ）、よう素吸着量（ IA ）およびセチルトリメチルアンモニウムブロマイド（CTAB）等の巨大分子の吸着による比表面積などがその測定目的により選択されており、粒子径が小さくなるほど、表面積が大きくなるほどその補強特性が上昇し、その一方で発熱性等のヒステリシス特性は低下する。またストラクチャーは通常ジブチルフタレート吸収量（DBPA）で評価され、押出し特性や引張り強度などに大きな影響をもつことは周知である。

しかし、上記のカーボンブラック特性はカーボンブラックを一つの塊りとしてとらえたあく

と分布は、遠心沈降分析方法によつて測定される。

カーボンブラックの平均アグリゲートサイズ（通常、アグリゲートの最多頻度ストークス径で代表され、 D_{st} と呼ばれる）が大きければ、高反ばつ弾性のゴム組成物を与える一方で、比表面積の低下を伴い、従つて耐摩耗性の低下を来すという傾向にあり、動的特性と耐摩耗性を兼備させることは、平均アグリゲートサイズ、すなわち、 D_{st} の大きさの制御のみでは殆ど不可能であつた。

試験室的には、これを解決するために2品種またはそれ以上のカーボンブラックを混合して、所望の性能を発揮させるべく研究も行われているが、タイヤ製造の如き工業的な大規模の使用に対応させるには、2種またはそれ以上のカーボンブラックを大量にかつ正確な配合比率で混合する装置が見当らないばかりではなく、カーボンブラック特性による分散性の差異が生じるために、均一性を有する製品も得られないと

までもマクロ的なものであり、単にこの基本的特性のみを特定したカーボンブラックでは、これを配合したゴム組成物の特性を把握することは困難である。

本発明者らは、カーボンブラックをマクロ的にとらえるのではなく、もつとミクロ的なコロイダル特性について広く研究し、この特性と配合ゴム物性とを検討した結果、その動的特性に対してアグリゲートサイズ分布が大きな要因となつていること、さらにはアグリゲートサイズ分布が一定範囲にあるカーボンブラックにおいて加硫特性に対してトルエン着色透過度の寄与が大きいことを見出し、本発明を完成させたものである。これに加えて、上述の2特性の相乗作用のためと思われる発熱特性の向上という予期しない効果が発現されることも見出した。

カーボンブラックのアグリゲートとは、カーボンブラックの基本構造のうち、球状一次粒子が多数個融合して結合した最小分散単位を言い、永続的ストラクチャーとも称され、その大きさ

言う難点がある。

本発明者らは、単一製品のカーボンブラックを配合したゴム組成物の動的特性に対するアグリゲートサイズの影響に関し、最多頻度アグリゲートサイズよりも大なるアグリゲートの多寡が上述した二律背反の条件を解決する重要な要因となつており、後で詳述する最多頻度アグリゲートサイズ値（ D_{st} ）と前記 D_{st} よりも大きいアグリゲートサイズ側であつて D_{st} の $\frac{1}{2}$ の頻度値を有するアグリゲートサイズ値（ D_{50}^L ）の2つの数値から計算されるアグリゲートサイズ分布指数 σ を、特定数値範囲、すなわち0.12ないし0.15に保持せしめることにより、従来の同級品のカーボンブラックの反発弾性を維持しながらゴムに高い補強性を付与することのできることを見出した。

さらに、もう1つの特定要件であるトルエン着色透過度はJIS K 6221 6.2.4により測定される透過率側であり、この数値が低くなるほどカーボンブラックに含まれるトルエン抽出可能

物質の量は増大する。

このトルエン抽出可能物質について、従来は少ないほどすなわち、トルエン着色透過度が大きいほど望ましいとされていたが、意外なことに、本発明者らは上述した特定要件に加えてさらにこのトルエン着色透過度を逆に下げた場合には配合ゴムの加硫特性が著しく改良されることを見出した。

すなわち、本発明は、窒素吸着比表面積 (N_2SA) が $20 \sim 35 \text{ m}^2/\text{g}$ 、ジブチルフタレート吸収量 (DBPA) が $50 \sim 100 \text{ ml}/100\text{g}$ の特性を有するカーボンブラックにおいて、アグリゲートサイズ分布指数 β が $0.12 \sim 0.15$ であり、かつトルエン着色透過度が $20 \sim 60 \%$ という特定の物性を有するカーボンブラックを提供するものである。

本発明者らが、多くの市販されているSRF級およびGPF級カーボンブラックのアグリゲートサイズ分布の測定を実施したところ、アグリゲートサイズ分布指数 β は大部分が $0.16 \sim 0.17$

は $75 \sim 100 \%$ の範囲にあるトルエン着色透過度を本発明のカーボンブラックにおいては $20 \sim 60 \%$ 、望ましくは $35 \sim 50 \%$ にする必要があり、これにより配合ゴム組成物の加硫特性、例えばムーニースコアタイムを著しく短縮できるのである。

この加硫特性の改善は配合ゴム組成物の成形時での型流れを防止するとともに、加硫工程での作業性を大きく改善することを可能とする。

トルエン着色透過度が 80% を上回る場合には加硫特性における改良は認められず従来品と同程度となつてしまい、また、 20% を下回る場合にはトルエン抽出可能物質が多くなりすぎて配合ゴムよりの汚れ発生、すなわちステインが起り好ましくない。

N_2SA が $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下になると要求される補強性の維持が困難となり、 $35 \text{ m}^2/\text{g}$ を越えたと反発弾性が低下するので好ましくない。また、DBPA値が $95 \text{ ml}/100\text{g}$ を越えたとムーニー粘度が上昇し、接着性の低下等の悪影響を招来す

に集中しており、これら市販カーボンブラックでは反発弾性と補強性の兼備という条件を満足することはできない。

本発明において、そのアグリゲート分布指数 β を $0.12 \sim 0.15$ という狭い側に保持させることにより、ほぼ同等の N_2SA および DBPA 値を有するカーボンブラックと比較して、反発弾性を同レベルに維持しながら補強性を大幅に向上させることが可能である。

しかし、カーボンブラックの β が 0.15 を上回るときには反発弾性の上昇は認められるが、引張り強さ等の補強性が同等の N_2SA を有する従来カーボンブラックのレベル以上を維持できなくなるので好ましくない。また、 β が 0.12 に達しない場合には補強性の向上は満足できるが反発弾性の低下を招き、従つて補強性と反発弾性の両特性の兼備性を考慮した場合には、 β は $0.12 \sim 0.15$ の範囲に保持する必要がある。

さらに、前述のアグリゲートサイズ分布指数を狭い範囲に特定するとともに従来品において

る恐れがあるので好ましくなく、 $50 \text{ ml}/100\text{g}$ を下回る場合には粒子凝集等による分散不良の発生が見られるので好ましくない。

さらに、 ml/g で表示される炭素吸着量 (IA) と、 m^2/g で表示される窒素吸着比表面積 (N_2SA) との比、 IA/N_2SA は、カーボンブラックの表面化学活性と何らかの相関を有するものと考えられるが、この比が 0.95 を下回る事により動的特性および補強性に対してより好ましい特性を示す。

しかし、ソフト系カーボンブラックでは IA と N_2SA との差はハード系カーボンブラックよりも小さくなる傾向にあり、表面積が N_2SA で $20 \sim 35 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲において IA/N_2SA の比が 0.75 を下回るカーボンブラックを製造することは困難となるので、この値を下限とする。

本発明カーボンブラックは、補強性と反発弾性の両性能を兼備し、かつ加硫特性、発熱特性を改良できるゴム組成物を与えるものであり、SRF級ないしGPF級カーボンブラックのアグリ

ゲートサイズ分布指数 α を 0.12 ~ 0.15 に保持せしめると共にトルエン着色透過度を 20 ~ 60 % に特定することによりカーボンブラック配合ゴム組成物に対して従来品と同等の反発弾性を維持しながら相強性の顕著な改善を達成するとともに、加硫特性、発熱特性をも改良する事が可能である。

以下に本発明カーボンブラックの製造例を示す。

製 造 例

円筒形状の燃焼室（内径 450mm ϕ 、長さ 300mm）と前記燃焼室前半部分において設置された接線方向位置に中心軸を有する 2 個の第 1 の空気導入口（内径 100mm ϕ ）および前記第 1 の導入口とは独立した 6 個の放射状の第 2 の天然ガス導入口（内径 25mm ϕ ）と、前記燃焼室に連結した最狭内径 250mm ϕ 、長さ 255mm のベンチュリ部と、前記ベンチュリ部の下流側に設けられ、かつ第 1 導入口の旋回方向に対して順方向（正接）または逆方向（逆接）で導入できるよ

うに設けた同一断面の上下端を通る平行かつ接線方向で各々 4 本の導入口を有する 2 組の第 3 の空気および／または天然ガス導入口（内径 40mm ϕ ）が設置され、第 3 の導入口の下流側空間内に複数個の冷却水圧入噴霧装置を設置した反応継続兼冷却室（内径 500mm ϕ 、長さ 4000mm）とからなる、全体が耐火物で被覆されたカーボンブラック反応炉を用い、第 1 および第 2 の導入口よりの空気および天然ガスの供給条件、第 3 の導入口からのガス体の供給条件および旋回方向などを適宜調節することにより、比表面積、ストラクチャー、アグリゲートサイズモード値（ D_{st} ）、アグリゲートサイズ分布指数（ α ）およびトルエン着色透過度の異なる SRF ~ GPF 級のファーンエスカarbonブラックを製造した。製造条件および製造されたカーボンブラックの物理化学特性を表 1 に示した。なお、参考として得られたカーボンブラックについて ASTM D 3392-79 の 6.1.1 記載の方法に準じて測定したところ、319 ~ 1030 となつた。

対照カーボンブラックとして SRF-LM（商品名：旭 55）、SRF（商品名：旭 50）および GPF（商品名：旭 55）のカーボンブラックの性状についても併記した。

原料油としては比重（15/4℃）1.130、動粘度 168 cSt（50℃）、残留炭素 95%、初留点 202℃ BMCI 160 の性状を有する高芳香族炭化水素を用い、軸方向に噴霧導入した。（以下余白）

表 - 1

Run 名	1	2	3	4	5	6	7	8	対 照	対 照	対 照
製造条件；物性	実施例	実施例	実施例	実施例	比較例	比較例	比較例	実施例	SRF-1M	SRF	GPF
原料油導入力 (ℓ/hr)	250	250	230	250	230	250	240	250			
原料油導入位置 (ベンチュリ入口より上流側 (mm))	20	20	20	20	5	40	20	20			
原料油予熱温度 (℃)	200	200	200	200	200	200	200	200			
燃焼室導入 NG 量 (Kg/hr)	25	25	25	25	30	25	20	25			
燃焼室導入空気量 (Kg/hr)	490	470	550	510	550	460	400	480			
反応室導入空気量 (Kg/hr)	300	350	450	350	400	340	420	320			
導入口 1 (正接)	150	180	250	200	300	—	220	200			
“ (逆接)	—	—	—	—	—	170	—	—			
導入口 2 (正接)	150	170	200	150	100	—	200	120			
“ (逆接)	—	—	—	—	—	170	—	—			
反応室導入 NG 量 (Kg/hr)	5	5	10	3	15	—	5	10			
導入口 1 (正接)	5	5	10	5	15	—	5	10			
“ (逆接)	—	—	—	—	—	—	—	—			
DBPA (mg/100g)	51.7	69.3	86.5	87.2	88.1	68.9	87.6	69.3	50.8	67.8	87.5
IA (mg/g)	20.7	22.9	28.1	20.9	27.8	23.0	124.0	24.3	22.1	24.9	26.9
N ₂ SA (mg/g)	24.3	25.4	33.9	26.8	34.1	25.1	26.3	24.8	24.1	25.0	26.4
Dst (nm)	326	315	247	272	238	318	276	306	300	317	320
s (—)	0.143	0.136	0.131	0.124	0.115	0.168	0.142	0.139	0.162	0.174	0.166
トルエン着色透過度 (%)	49.6	52.6	43.4	38.5	33.4	49.8	83.5	51.6	93.4	89.5	97.8

1) 旭カーボン陶製 旭中35 2) 旭カーボン陶製 旭中50 3) 旭カーボン陶製 旭中55

本発明によるカーボンブラックの各特性は、次のようにして測定される。

DBP吸収量(DBPA): JIS K 6221-1982A法による。

灰素吸収量(IA): JIS K 6221-1982による。

比 着 色 力 : JIS K 6221-1982A法による。

沈降分析によるカーボンブラックアグリゲートサイズ分析法

使用機器

Disk Centrifuge (Photo sedimentometer)

(DCF) (英) Joyce Loebl 社製

測 定 法

若干の界面活性剤を加えた30%メタノール水溶液中に、0.05~0.1%のカーボンブラックを加え、超音波処理を施して完全に分散せしめる。25℃/v%グリセリン水溶液の沈降液(スピン液)15~30mlを注加した回転ディスク(disk)の回転数を6000 rpmとし、0.1~0.5 mlの純水を注加して常法によりパツファラインを形成せしめた後、上記分散液0.2~0.3 mlを注加する。

分散液の注加と同時に記録計を動作せしめ、回転ディスクの外周近傍の一定点を沈降によって通過するカーボンブラックアグリゲートの量を光学的に測定して、その量を時間に対するヒストグラムとして記録する。

沈降時間を、下記の式(Stokesの式の一般型)により、ストークス相当径に換算し、カーボンブラックアグリゲートのストークス相当径とその頻度のヒストグラムを得る。

$$d = \frac{K}{\sqrt{t}} \quad (1)$$

式(1)において、dは沈降開始後の時間tで回転ディスクの光学的測定点を通過するカーボンブラックアグリゲートのストークス相当径である。

定数Kは、測定時のスピン液の量、粘度、およびカーボンブラックとの密度差(カーボンブラックの真密度を1.85 g/mlとする)、更に回転ディスクの回転数によって決定される定数である。例えば、スピン液として25

η/η_0 グリセリン水溶液 2.5% を用い、測定温度 20℃ でディスク回転数 6000 rpm とした場合の K 値は 7920 となり、 d は nm, t は分で表示される。

Dst 及び s の定義

上記測定操作によつて得られるアグリゲートのストークス相当径ヒストグラムにおいて、最多頻度（実際には、光学的測定を行なつているので最大吸光度である）を与えるストークス相当径を Dst (mode) と称し、カーボンブラックアグリゲートの平均的大きさの目安とする。

また、当該ヒストグラムにおいて、Dst (mode) の示す頻度（吸光度）の二分の一の頻度（吸光度）を示し、かつ Dst (mode) よりも大なるストークス相当径を D_{50}^L としたとき、アグリゲートサイズ分布指数 s は、

$$s = 0.84932 \times \log (D_{50}^L / \text{Dst})$$

で定義される。これは、比較的大きなアグリゲートサイズの分布広さの目安となる。

$$\text{耐摩耗指数} = (S/T) \times 100 \quad (\%)$$

ここで S : IRB 465 試験片の 2.5% スリップ率での容積損失。

T : 供試試験片の 2.5% スリップ率での容積損失。

- ③ 反発弾性試験：レジリエンステスター（東洋精機製作所製）を用い、B.S (British Standard) 903: Part A8: 1963
- ④ 発熱特性：ASTM D 623 に準じて測定する。
- ⑤ その他のゴム特性：JIS K 6300-1974 および JIS K 6301-1975 に準じて測定する。

各カーボンブラックにおけるゴム特性については、表-3 にとりまとめて示す。

（以下余白）

性能評価試験

表-1 に示したカーボンブラックの性能評価をする為に、表-2 に示す配合比をもつてゴム組成物を調製し、種々の試験に供した。

表 - 2

配 合 成 分	重量部
BBR # 1712	137.5
カーボンブラック	65
ステアリン酸	1
亜鉛華	5
硫黄	1.5
加硫促進剤 CZ	1.75

各ゴム組成物の性能評価は、次のゴム特性試験条件により測定評価した。

ゴム特性試験条件

- ① 配合物の加硫条件：145℃，30分
- ② 耐摩耗試験：ランボー耐摩耗試験機を用い、スリップ率 2.5% で測定し、耐摩耗性は下式で求める。

表 - 3

	1	2	3	4	5	6	7	8	対 照	対 照	対 照	IRB #5
	実施例	実施例	実施例	実施例	比較例	比較例	比較例	実施例	#35	#50	#55	
ムーニー粘度 ML_{1+10} (130℃)	37.8	37.0	40.2	39.5	40.1	37.2	40.2	40.5	37.5	36.7	39.0	—
加 荷 速 度 ※	15.6	16.5	16.2	16.0	15.3	16.1	18.3	16.7	20.3	20.1	19.4	14.2
300%引張応力 (K_p/cm)	50	57	70	68	71	54	69	55	47	53	68	—
反 発 弾 性 (%)	57.8	57.5	54.6	56.0	53.0	57.8	54.6	57.5	57.7	57.7	56.0	—
発 熱 (℃)	21.0	21.9	25.0	23.5	26.2	21.6	25.0	21.8	22.0	22.7	24.9	—
耐摩耗指数 (IRB#5=100)	50	52	61	58	63	49	57	51	47	48	54	100

※ 加荷速度はムーニースコア t₁ (分) (130℃) で表示した。

表 1 ~ 3 からの考察

イ. 補 強 性

補強性を計るメジャーとして300%モジュラス値および耐摩耗性に着目すると、DBPAおよびN₂SAの近似するRun 6と対照のSRF-LM (商品名:旭#35)の比較において、アグリゲートサイズ分布指数 σ の値を小さくすることによりいずれの特性も向上していることがわかる。同様に、Run 2と対照SRF (商品名:旭#50)およびRun 4と対照GPF (商品名:旭#55)の比較においても、 σ の値を小さくした本発明カーボンブラックの方がすぐれた補強性を示している。

Run 6は望ましい要件であるIA/N₂SA比が外れるためにRun 3よりも若干の補強性の低下が見られるが、それでも σ 値の大きい比較例6および対照SRFよりも優れている。

Run 6では σ 値が大きいために300%モジュラス値、耐摩耗性の著しい低下がみられる。

ロ. 動的 特性

DBPAおよびN₂SAがそれぞれ近似している本発明ブラックと対照ブラックの動的特性 (反発弾性および発熱) を比較すると、反発弾性においては顕著な差はなくほぼ同等であるが、発熱特性において明らかな差異が認められる。

σ が小さい側にはずれるRun 5では補強性では向上しているが、反発弾性および発熱特性で低下がみられ、 σ の値は0.12を下限とすることが理解される。

ハ. その他の特性

ムーニー粘度において、本発明カーボンブラックと対照カーボンブラックとの間で明確な差異は認められないが、加荷特性のムーニースコア時間において顕著な差がみられる。

このムーニースコア時間は一般的に粒子径が大きくなると延びる傾向にあるが、本発明カーボンブラックはソフト系の粒子径をもっているにもかかわらず、ハード系カーボン

ブラックのムーニースコア時間に近似した数値を有している。

Run 67ではトルエン着色透過度が本発明範囲を外れるためにはば等しいDBPAとN₂SAをもつRun 64および対照GPFと比較して、対照GPFに近いムーニースコア時間となり、顕著な差は認められなくなる。従つて、トルエン着色透過度の上限は60%とする。

以上のように、DBPA 50~95wt/100g、N₂SA 20~35wt/gの特性を有し、さらに、アグリゲートサイズ分布指数 σ を0.12~0.15とするとともに、トルエン着色透過度を20~60%という特定範囲とした本発明カーボンブラックは、ゴム組成物に対して動的特性(反発弾性)を何ら低下させることなく、補強性の向上、作業性の促進および発熱特性の低下を達成できるカーボンブラックを提供するものである。

特許出願人 旭カーボン株式会社

代理人 弁護士 月 村 茂

外1名 